ОТЗЫВ
официального оппонента
о диссертации **Егорова Павла Андреевича** на тему **«Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода»**, представленной к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Диссертация Павла Андреевича являет собой хороший пример классически построенного исследования в области неорганической химии по, на первый взгляд, абсолютно хрестоматийной теме. Вместе с тем, важность и своевременность этой диссертации сложно переоценить: предметом исследования здесь является сложный с синтетической точки зрения, а, потому, практически неизученный класс соединений – координационные соединения с молекулой пероксида водорода как донорного лиганда. Сама по себе тематика диссертационного исследования убедительно демонстрирует необъятность неорганической химии и нераскрытость множества ее вопросов, что особенно актуально сегодня, в эпоху трансформации науки в сторону технического накопления и анализа данных вместо классической методологии «поиска ответов на вопросы».

С формальной точки зрения **актуальность темы диссертационного исследования** в первую очередь определяется весьма ограниченным количеством информации о работе природных ферментов, содержащих координированную молекулу пероксида водорода, и, одновременно, остро стоящей необходимостью разработки синтетических аналогов ферментов с учетом повышения требований к промышленным каталитическим процессам и т.н. лекарственным средствам нового поколения. Тем не менее, актуальность темы исследования этим не ограничивается: по аналогии с невалентными взаимодействиями, являющимися предельным случаем ковалентной связи, координационная связь между атомом олова и атомом кислорода молекулы пероксида водорода является чрезвычайно важным случаем химической связи. Изучение природы этого достаточно слабого (если не сказать «капризного») взаимодействия и его отклика на внешние стимулы заполняет собой имеющийся пробел в шкале прочности координационных связей – между ковалентными взаимодействиями переходных металлов и невалентными слабыми координационными связями.

С учетом вышесказанного, сложно переоценить **научную значимость** полученных соискателем результатов исследований координации и превращений пероксида водорода. Так, в ходе исследования не только разработан (и систематически использован) подход к синтезу и выделению

комплексов олова(IV) с пероксидом водорода, но и при помощи целого ряда физико-химических методов получена информация об их строении и особенностях координационной связи с молекулой пероксида водорода. Эти результаты являются особенно ценными с точки зрения моделирования каталитических циклов природных пероксидаз и определяющей их эффективность конкуренции водородных и координационных связей.

Практическая значимость работы заключается, в первую очередь, в предложенном в диссертации способе получения высококонцентрированных растворов пероксида водорода и разработанной методике синтеза комплексов олова(IV) с пероксидом водорода. Отдельно важным с точки зрения практических приложений результатом является обнаруженная корреляция между прочностью координационной связи пероксида водорода и его активностью в реакциях окисления на примере метилфенилсульфида.

Научная новизна работы определяется как принципиально малой (до этого исследования) изученностью координационных связей пероксида водорода, так и целым рядом более конкретных элементов. Так, соискателем предложено два принципиально новых синтетических решения: 1) использовать безводный пероксид водорода в качестве растворителя и, одновременно, лиганда для получения комплексов, 2) использовать акцепторные (по отношению к водородной связи) возможности краун-эфира для выделения полученных комплексов в кристаллическом виде и последующего определения их строения рентгенодифракционными методами. В диссертации впервые систематически получены структурные данные для комплексов с пероксидом водорода, причем показано, что молекула пероксида водорода имеет тенденцию к образованию только двух водородных связей (по числу атомов водорода). Впервые получена информация о прочности координационной связи пероксида водорода в зависимости от кислотности металлоцентра. Наконец, впервые изучена конкуренция водородных и координационных связей пероксида водорода, причем обнаружен синергетический эффект упрочнения координационной связи при упрочнении водородных связей.

Все **выводы и положения, сформулированные в диссертации, являются полностью обоснованными**, а их **достоверность** подтверждается не только современными подходами физико-химического анализа при использовании независимых методов, но и, что чрезвычайно важно и крайне редко встречается в диссертациях, – воспроизводимостью результатов. **Обоснованность выводов и достоверность результатов** также подтверждается широкой апробацией работы, в т.ч. и на международных конференциях. Результаты диссертационного исследования полностью

изложены в необходимом числе статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ.

Диссертация построена классическим образом и содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список цитируемой литературы.

Во введении приводится информация об актуальности темы диссертационного исследования, формулируются цель и задачи работы, явно прописана новизна полученных результатов, приводится информация о методах исследования, личном вкладе автора и апробации результатов.

В главе 1 диссертации четко и лаконично приводится обзор литературы по каждой поставленной задаче исследования. Особенно приятно, что литературный обзор заканчивается краткими выводами, в сжатой форме верифицирующими выбранную методологию исследования и научную значимость темы диссертации.

Глава 2 диссертации посвящена описанию деталей эксперимента, включая как получение безводного пероксида водорода, так и приготовление растворов для ЯМР исследований и синтез комплексов олова (IV). Экспериментальная часть завершается кратким но емким описанием использованных в ходе исследования физико-химических методов, включая квантово-химическое моделирование.

Обсуждение результатов (глава 3) содержит в себе четыре раздела, в которых последовательно излагаются результаты, полученные при решении каждой из поставленных задач исследования – от получения безводного пероксида водорода (раздел 3.1), через синтез комплексов тетрахлорида олова (3.2) и комплексов оловоорганических хлоридов (3.3) к изучению активации пероксида водорода в реакции окисления фенилметилсульфида (раздел 3.4).

Диссертация написана живым языком, содержит минимальное количество опечаток и, в целом, весьма четко и, одновременно, лаконично описывает полученные результаты. Содержимое автореферата диссертации полностью согласуется с основными результатами, выводами и положениями, сформулированными в тексте диссертации.

Как и любое добротное научное исследование, диссертация после своего прочтения оставляет ряд **вопросов и замечаний**, имеющих, скорее, дискуссионный характер и свидетельствующих, в первую очередь, об интересе оппонента к полученным в ходе исследования результатам:

1. Не ставя под сомнение интерпретацию результатов ЯМР-спектроскопии на ядре ^{119}Sn, необходимо, тем не менее, отметить, что в диссертации отсутствует обсуждение влияния возможной структурной нежесткости полиэдра атома олова на химический

сдвиг ^{119}Sn. Политопные перегруппировки и другие структурные превращения в растворе весьма характерны для гиперкоординированных соединений элементов 14ой группы, а их специфика может, в принципе, быть изучена по данным многотемпературной ЯМР-спектроскопии и/или с привлечением квантово-химических расчетов. Теоретическое моделирование механизма окисления фенилметилсульфида в присутствии соединений олова могло бы также оказаться особенно полезным при интерпретации данных ЯМР-спектроскопии по активации пероксида водорода в реакции окисления.

2. К сожалению, в работе отсутствует систематическое сравнение обнаруженных для молекулы пероксида водорода структурно-химических эффектов с хрестоматийными и, можно сказать, практически полностью изученными особенностями связывания сольватной и/или координированной молекулы воды. Например, в представленной работе показано, что укорочение (упрочнение) водородных связей, образуемых координированной молекулой H_2O_2 как донора двух атомов водорода, приводит к укорочению (упрочнению) координационной связи молекулы пероксида водорода. Аналогичный эффект хорошо известен для координированной молекулы воды и неоднократно обсуждался в литературе, в том числе и с позиций теории «Атомы в Молекулах». Соответствующее сравнение, возможно, с привлечением квантово-химического моделирования для оценки атомных зарядов, позволило бы получить более детальную информацию о природе координационной связи Sn-O(H)OH.

3. Описание упомянутого эффекта в работе приводится именно через первичную роль водородных связей. Вместе с тем, такое описание можно считать оправданным только в случае однозначного определения порядка прочности взаимодействий. К сожалению, надежная оценка энергии координационной связи Sn-O(H)OH в работе не сделана, хотя а) в работе используются результаты квантово-химического моделирования, б) в литературе проводилось обсуждение корреляций для оценки энергии связей в гиперкоординированных соединениях 14ой группы. Из представленных в работе данных следует, что прочность координационной связи Sn-O(H)OH практически не отличается от прочности водородных связей, образуемых координированной молекулой H_2O_2. Если эти данные верны, то обнаруженный эффект может являться следствием особенностей кинетики кристаллизации,

что фактически не позволяет выявить «первичное» взаимодействие, ответственное за обнаруженный эффект.

4. Упомянутый структурный эффект назван автором «синергетическим». С точки зрения разбиения структуры кристалла на связывающие взаимодействия это означает, что в ходе кристаллизации наличие одного из взаимодействий влияет на характер другого, в этом случае энергия стабилизации полиэдра / энергия кристаллической решетки / энергия кристаллической решетки должны нелинейно зависеть от суммы связывающих взаимодействий. Здесь важно помнить, что разбиение структуры кристалла на связывающие взаимодействия является редукционизмом: хорошо известно, что трех- и многочастичные вклады в энергию во многих случаях являются определяющими, а двухчастичное рассмотрение приводит к кажущемуся синергизму.

5. В диссертации весьма детально обсуждаются водородные связи и их структурно-химическая роль. Однако приведенные значения углов при атоме водорода фактически не обсуждаются, равно как и не обсуждаются детали уточнения позиционных параметров атома водорода. Из наличия погрешностей в значениях углов можно сделать вывод, что автор либо использовал современные подходы квантовой кристаллографии типа Хиршфельдовского уточнения, либо атомы водорода уточняли без ограничений. В последнем случае уточняемая позиция кислого атома водорода существенно отличается от положения его атомного ядра и приведенные значения валентных углов не описывают геометрию водородной связи.

Высказанные замечания и вопросы имеют скорее дискуссионный характер и **не снижают общую высокую оценку** представленной диссертационной работы.

Из рассмотрения рукописи можно заключить, что диссертация Егорова П.А. соответствует пп. 1-3 и 5-8 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия.

Заключение. Диссертация Егорова П.А. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены такие важные научные задачи, имеющие большое значение для развития современной неорганической и координационной химии, как 1) разработка метода получения и выделения в кристаллическом виде комплексов олова(IV) с пероксидом водорода, 2) систематическое исследование строения полученных соединений и выявление роли второй координационной сферы в стабилизации комплексов, 3) установление взаимосвязи между

характеристиками координационного центра и активностью координированной молекулы пероксида водорода в реакции окисления.

Таким образом, диссертация «Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода» по своей актуальности, новизне, достоверности, теоретической и практической значимости и ценности полученных результатов **соответствует требованиям**, изложенным в пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении учёных степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) от 29.03.2024 г., а её автор, Егоров Павел Андреевич, без сомнения, **заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 - Неорганическая химия**.

Ананьев Иван Вячеславович

14.01.2026

Подпись руки

УДОСТОВЕРЯЮ

Зав. протокольным отд. ИОНХ РАН

Доктор физико-математических наук (1.4.4 – Физическая химия), заведующий Лабораторией квантовой химии, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31
Контактный телефон: 8-965-206-22-54
e-mail: i.ananyev@gmail.com

Сведения об официальном оппоненте
по диссертации **Егорова Павла Андреевича** на тему **«Синтез и строение комплексов олова(IV) с пероксидом водорода»,** представленной к защите на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия (химические науки)

Фамилия, имя, отчество	Ананьев Иван Вячеславович
Ученая степень, наименование отрасли науки, научная специальность, по которой защищена диссертация	Доктор физико-математических наук (1.4.4 – Физическая химия)
Ученое звание	-
Должность, структурное подразделение	заведующий лабораторией квантовой химии
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИОНХ РАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования РФ
Почтовый индекс, адрес организации	119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31
Веб-сайт	http://www.igic.ras.ru/
Телефон организации	+7 (495) 952-07-87
Телефон оппонента	8-965-206-22-54
Адрес электронной почты оппонента	i.ananyev@gmail.com
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях за последние пять лет по тематике диссертации (не более 15 публикаций)	1. Komova P. V., Kostareva M. B., Ivanov D. M., Ananyev I. V., Dubasova E. V., Burguera S., Frontera A., Kinzhalov M. A., Kukushkin V. Y. Electrophilicity of Anionic Iodide Ligands: Platinum(IV)-Induced Halogen Bond Donor Ability. Inorganic Chemistry, 2025, V. 64 (51), P. 25161-25170. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c04227. 2. Matnurov E. M., Stebletsova I. A., Larin A.

	A., Arakelyan J., Ananyev I. V., Gushchin A. L., Fershtat L. L., Babak M. V. Bis-Oxadiazole Assemblies as NO-Releasing Anticancer Agents. Pharmaceutics, 2025, V. 17 (11), P. 1494. https://doi.org/10.3390/pharmaceutics17111494. 3. Anisimov A. A., Bovkunova A. A., Dubasova E. V., Gontcharenko V. E., Taydakov I. V., Bazhina E. S., Eremenko I. L., Ananyev I. V. Metal Coordination-Driven Photochromism in Schiff bases incorporating 1,2,4-triazole and hydroxyphenyl moieties. CrystEngComm., 2025, V. 27 (48), P. 7944-7956. https://doi.org/10.1039/d5ce00934k. 4. Sheichenko E. D., Yapryntsev A., Gogoleva N. V., Kiskin M. A., Volykhov A. A., Breslavskaya N. N., Ananyev I. V., Efimov N. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Layered Rare-Earth Hydroxides Intercalated with Metal Complexes: Copper Malonates Make a Difference // Inorganic Chemistry, 2025, V. 64 (33), P. 16838-16855. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c01965 5. Kozhevnikova A. V., Uvarova E. S., Maltseva V. E., Ananyev I. V., Milevskii N. A., Fedulov I. S., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Design of Eutectic Solvents with Specified Extraction Properties Based on Intermolecular Interaction Energy. Molecules, 2024, V. 29 (21), P. 5022. https://doi.org/10.3390/molecules29215022. 6. Anisimov A. A., Ananyev I. V. Electron density-based protocol to recover the interacting quantum atoms components of intermolecular binding energy. Journal of Chemical Physics, 2023, V. 159 (12). https://doi.org/10.1063/5.0167874. 7. Torubaev Y. V., Skabitsky I. V., Anisimov A. A., Ananyev I. V. Long-range supramolecular synthon polymorphism: a case study of two new polymorphic cocrystals of Ph2Te2-1,4-C6F4I2 . CrystEngComm., 2022, V. 24 (7), P. 1442–1452.

	https://doi.org/10.1039/d1ce01487k. 8. Larin A. A., Dubasova E. V., Ananyev I. V., Pivkina A. N., Gazieva G. A., Fershtat L. L. Advanced Assembly of 1,2,5-Oxadiazole Units for the Construction of Thermally Stable High-Performance Organic Energetic Materials. Organic Letters, 2025, V. 27 (37), P. 10314-10319. https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5c03058. 9. Sereda V. A., Dubasova E. V., Ananyev I. V., Kosareva E. K., Fershtat L. L. Exploring the energetic potential of 2,5-disubstituted tetrazoles: a case of 2,5-bis(oxadiazolyl)tetrazoles. Dalton Transactions, 2025, V. 54 (22), P. 8870-8880. https://doi.org/10.1039/d5dt00685f. 10. Khoranyan T. E., Larin A. A., Suponitsky K. Y., Ananyev I. V., Melnikov I. N., Kosareva E. K., Muravyev N., Dalinger I. L., Pivkina A. N., Fershtat L. L. First Alliance of Pyrazole and Furoxan Leading to High-Performance Energetic Materials. ACS applied materials & interfaces. 2024, V. 16 (40), P. 53972-53979. https://doi.org/10.1021/acsami.4c12242. 11. Monogarov K. A., Melnikov I. N., Vatsadze I. A., Dalinger I. L., Ananyev I. V., Muravyev N. Pyrazine 1,4-Dioxide is a Prolific Cocrystal Former and Energetic Material Itself. Crystal Growth and Design, 2024, V. 24 (2), P. 741-746. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.3c01146.

«Сведения верны»

/Ананьев И.В./

14.01.2026

Подпись руки Ананьева
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. протокольным отд. ИОНХ РАН